

# **CERTIFICACIÓN DE UN MATERIAL DE REFERENCIA DE AZUFRE PARA LA INDUSTRIA DE COMBUSTIBLES DERIVADOS DE PETRÓLEO**

**Edith Zapata Campos  
Raúl Herrera Basurto  
División Cerámicos  
CENAM**

# DESARROLLO

Antecedentes

Preparación del MR

Caracterización

Homogeneidad, Validación de método, medición

Asignación de valor e Incertidumbre

Resultados

## Azufre como contaminante

En los automóviles, el exceso de azufre y otros compuestos químicos producidos en la combustión, inhiben y envenenan a los sofisticados convertidores catalíticos provocando que no puedan realizar su trabajo de reducir los niveles de emisión de estas peligrosas sustancias.



## Reducción de azufre



En todo el mundo, organismos reguladores se plantean metas para la reducción de este elemento en los combustibles.

En febrero del 2003 el parlamento europeo hizo obligatorio la disminución de azufre en combustibles.

Tipo de combustible	Unión Europea	Japón	Estados Unidos
<i>Diesel</i> (límite de azufre)	50 µg/g (2005)	50 µg/g (2004)	15 µg/g (2006)
	10 µg/g (<2009)	10 µg/g (2007)	
<i>Gasolina</i> (límite de azufre)	30 µg/g (2006)	10µg/g (2008)	30 µg/g (2007)

## Normativa Mexicana

En la tabla 5, del proyecto de la norma oficial mexicana *PROY-NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 “Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental”*, se ha determinado la siguiente meta:

Propiedad	Unidad	Método de prueba	Nombre del producto	
			Premium	Magna
<b>Azufre</b>	ppm /en peso	Determinación de S en productos de petróleo por espectrometría de rayos X de fluorescencia por dispersión de energía. Determinación de azufre total en hidrocarburos ligeros.	250 promedio 300 máximo <b>Enero 2006:</b> <b>30 promedio</b> <b>80 máximo</b>	1000 máximo en RP 500 máximo en ZMVM Enero 2005: 3000 promedio 500 máximo <b>Septiembre 2008:</b> <b>30 promedio</b> <b>80 máximo</b>

RP = Resto del país

ZMVM = Zona metropolitana del valle de México

# Mediciones de azufre y técnicas analíticas

La necesidad de medir concentraciones de azufre con exactitud requiere materiales de referencia certificados (MRC) confiables que establezcan una trazabilidad en sus valores certificados.

La fluorescencia de rayos X (FRX) es una tecnología que ofrece sencillez, rapidez de medición y bajo costo.

La industria petrolera utiliza los métodos de análisis:

**ASTM D 4294 “Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy”.**

**ASTM D 2622 “Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray fluorescence Spectrometry”.**

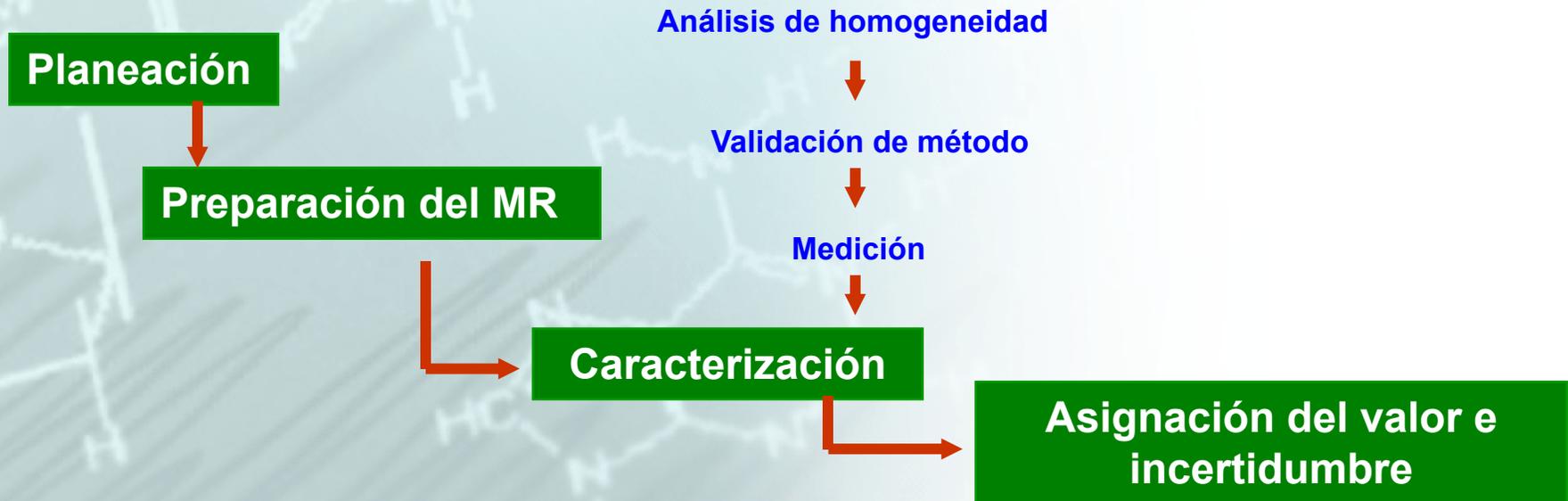
**ASTM D 5453 “Standard Test Method for Total Sulfur in light Hydrocarbons, Spark Ignition Engine Fuel, Diesel Engine Fuel, and Engine Oil by Ultraviolet Fluorescence”.**

# Etapas para la certificación del MR

*Siguiendo las normas:*

*NMX-CH-164-IMNC-2006 “Materiales de Referencia-requisitos generales para la competencia de productores de materiales de referencia”.*

*ISO Guide 35:2006 “Reference materials-General and statistical principles for certification” third edition 2006.*



# PLANEACIÓN

Se realiza un estudio de factibilidad que considere la satisfacción técnica, económica y de impacto para la industria nacional.

Se hace una relación de:

- ❖ *Factibilidad técnica*
- ❖ *Personal involucrado*
- ❖ *Infraestructura*
- ❖ *Reactivos*
- ❖ *Material*
- ❖ *Envasado*
- ❖ *Costos*
- ❖ *Cronograma de trabajo*



# PREPARACIÓN

Selección de la materia prima y su caracterización mediante análisis por cromatografía de gases.

❖ Aceite mineral blanco marca **CONOSTAN**.

❖ butil sulfuro ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3)_2\text{S}$ , de la marca **ALDRICH** con CAS 544-40-1

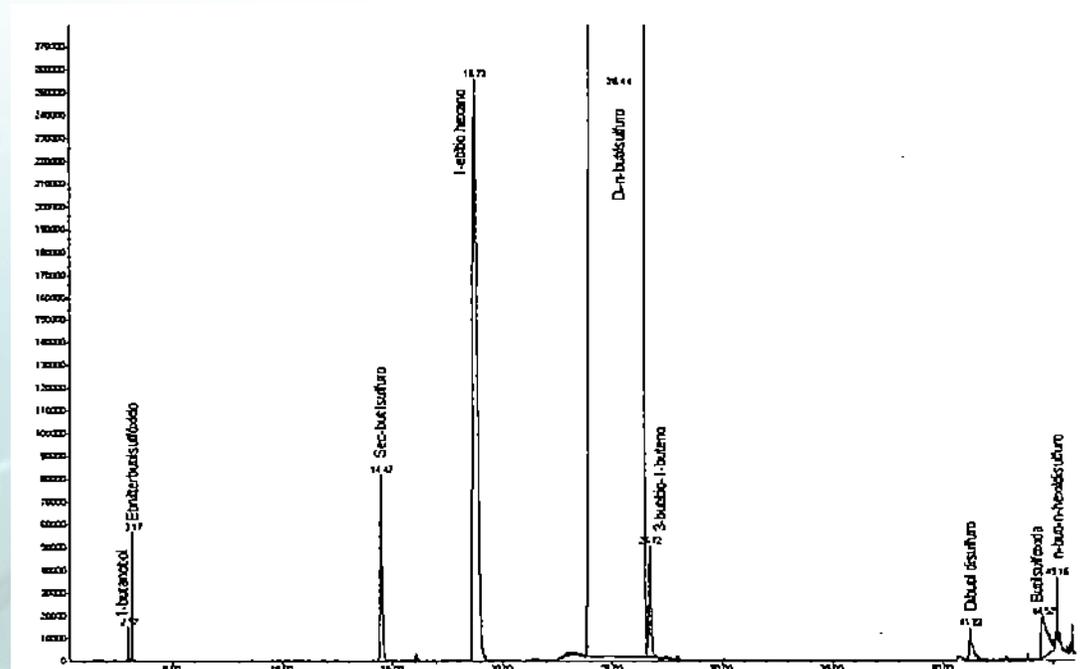


Figura 1. Cromatograma de CG/EM para identificación de impurezas de Di-n-butil-sulfuro.

El valor resultante de azufre en el butil sulfuro fue de 21,83 % masa.

# PREPARACIÓN

Preparación gravimétrica de la disolución, seguida de una homogeneización, agitando la solución por un mínimo de 5 horas, con una barra magnética recubierta de teflón.



Se coloca en una bureta con chaqueta de enfriamiento conectado a recirculador de enfriamiento a una temperatura de 4°C

# ENVASADO

Las ampolletas se enfrían  
previamente con hielo seco



Después de ser llenadas, se  
introduce gas inerte y  
posteriormente son selladas

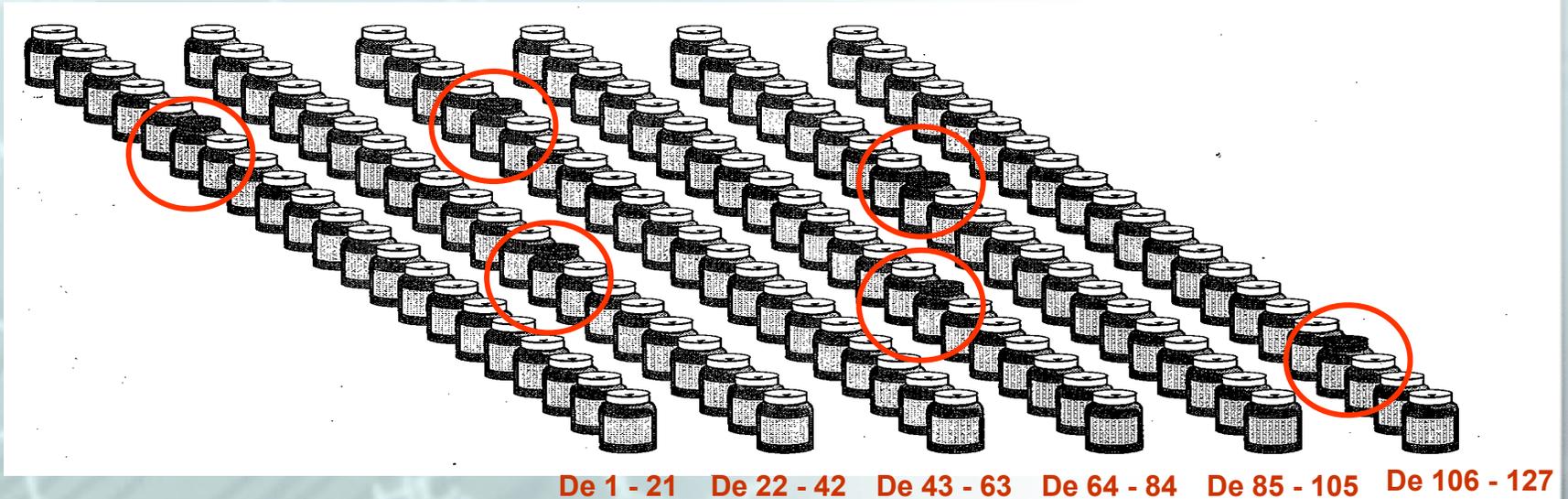
Se lleva un control de la secuencia  
del llenado de las ampolletas,  
identificándolas con un número.

# CARACTERIZACIÓN

## Análisis de Homogeneidad

### Muestreo

Se tomaron diez ampolletas por medio de un muestreo aleatorio estratificado.



Cada estrato de 21 ampolletas

# CARACTERIZACIÓN

## Análisis de Homogeneidad

### Usando FRX

#### **Consideraciones.**

Se considera que en una muestra líquida la posibilidad de heterogeneidad podría producirse al evaporarse la muestra durante el llenado.

No es posible realizar un análisis de varianza que determine homogeneidad dentro de cada ampolla.

Por lo que para determinar la homogeneidad sólo entre ampollas se plantea la hipótesis nula de que, la pendiente de la variable de la respuesta como función de la secuencia de llenado, es cero.

#### **Medición.**

La secuencia de medición fue tomando las ampollas en forma aleatoria para evitar que un problema instrumental se confunda con un problema en el material.

# CARACTERIZACIÓN

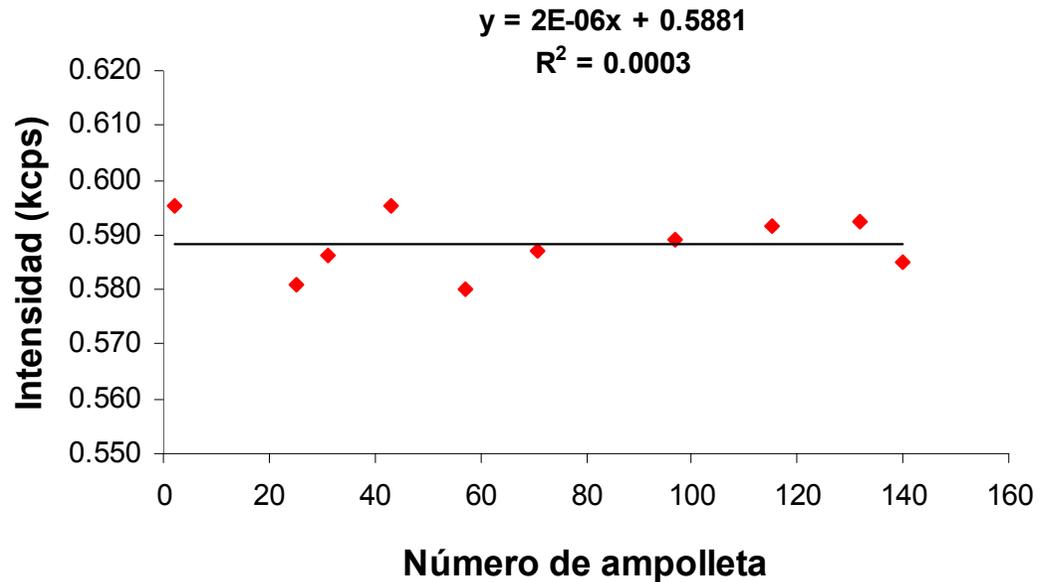
## Análisis de Homogeneidad

Para determinar la existencia de deriva instrumental, se midió al mismo tiempo un material de referencia como control.

**ASTM E 826**

## Usando FRX

### Heterogeneidad como tendencia de llenado



# CARACTERIZACIÓN

## Validación de Método

De acuerdo a la guía emitida por la EURACHEM *“The fitness for Purpose of Analytical Methods, a laboratory guide to method validation and Related Topics”*

**Selectividad**

**Especificidad**

**Exactitud**

**Límite de detección**

**Límite de cuantificación**

**Intervalo lineal y de trabajo**

**Repetibilidad y reproducibilidad**

**Robustez**

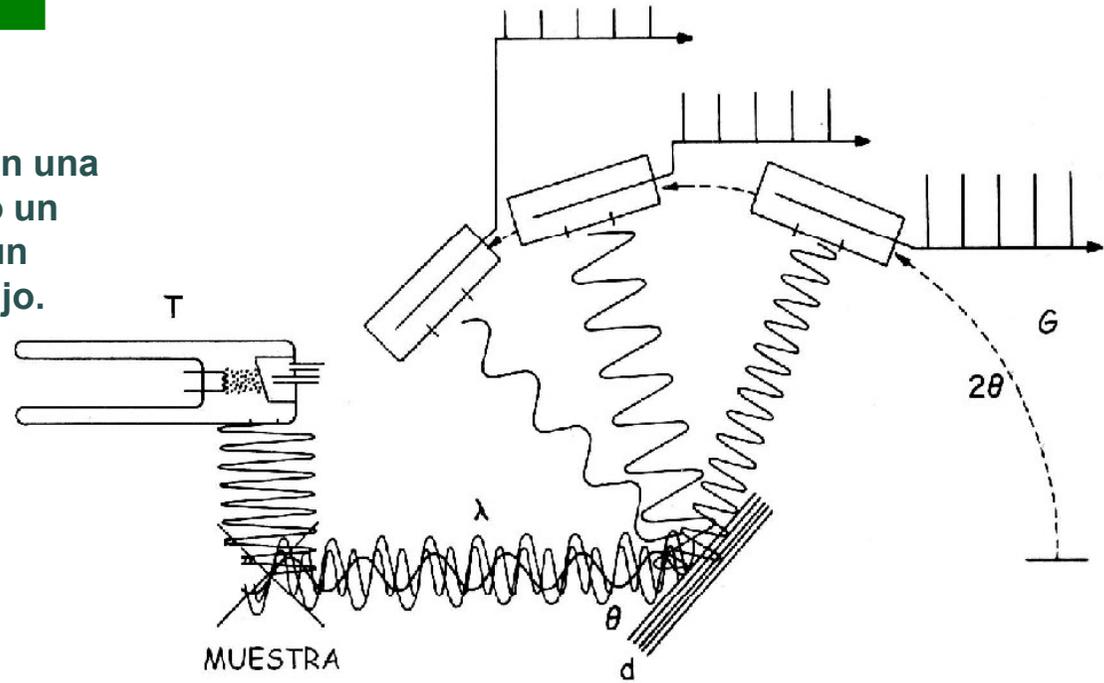
# CARACTERIZACIÓN

## Validación de Método

### SELECTIVIDAD

Se midió la línea analítica  $S K_{\alpha 1,2}$  con una posición angular de  $75,834^\circ$ , utilizando un cristal analizador PET (Pentaeritrilo), un colimador de  $0,46^\circ$  y un detector de flujo.

La combinación de parámetros instrumentales de medición, garantiza la selectividad del método.



### ESPECIFICIDAD

La muestra por sus mismas características, no señala interferencias de medición, ni efectos de matriz por Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X.

Por lo anterior el método se declara específico para la determinación de azufre en aceite mineral.

# CARACTERIZACIÓN

## EXACTITUD

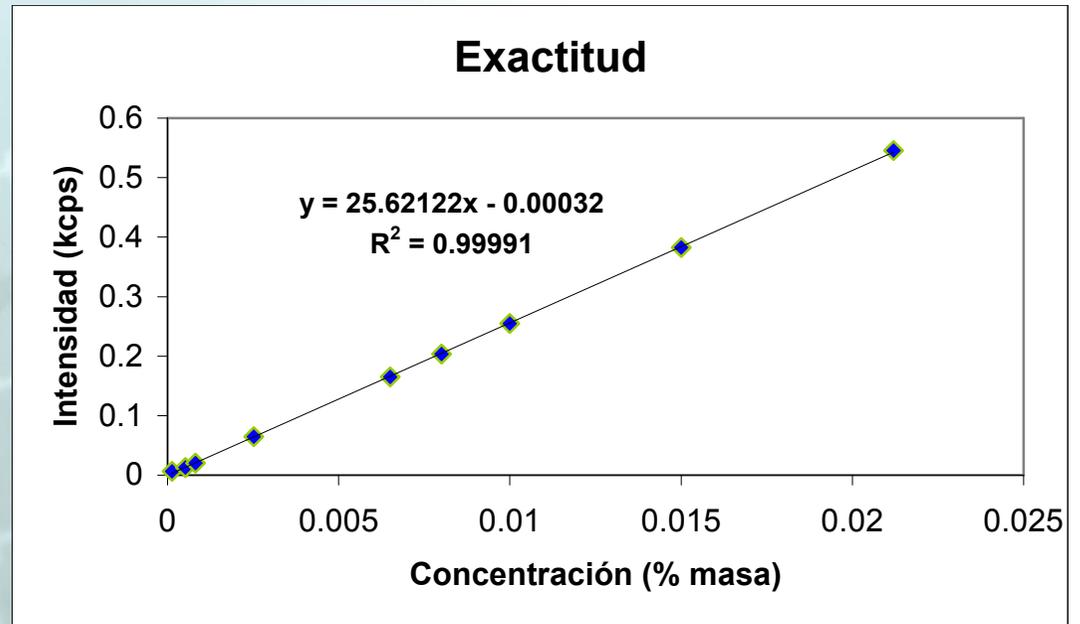
Se preparó una curva de calibración y se midió un material de referencia como muestra desconocida.

El material de referencia usado fue el SRM 1616a de procedencia del NIST, "Azufre en keroseno".

El resultado obtenido fue **146,3 mg/kg**, el cual está dentro del intervalo de incertidumbre  $146,2 \pm 1,8$  mg/kg.

kcps crudos	Concentración (% masa)	Kcps corregidos
0.0084	0.00013	0.00625
0.0148	0.00052	0.01265
0.0226	0.00082	0.02045
0.0667	0.00252	0.06455
0.1671	0.00651	0.16495
0.2056	0.00800	0.20345
0.2569	0.01000	0.25475
0.3845	0.01500	0.38235
0.5476	0.02120	0.54545

SRM1616a      0.3744      **0.01463**  
 Valor  
 certificado     $0.01462 \pm 0.00018$  % masa



# CARACTERIZACIÓN

## LÍMITE DE DETECCIÓN

Se analizaron diez blancos de muestras independientes y diez blancos con muestras adicionadas con la concentración aceptable más baja.

Se calculó la desviación estándar de los blancos y blancos adicionados con muestra, reportándose la media del blanco más 3 veces la desviación estándar de los blancos.

Límite de detección	Blanco	Blanco de muestra con adición
	kcps	
Prom	0.0016	0.0082
s	0.0006	0.0012
3s / 4.65s	0.0017	0.0055
Prom + 3 desv estd	0.0033	0.0137

Límites de detección en kilo cuentas por segundo (kcps).  
El valor promedio de 0,0033 kcps equivale a 2 mg/kg.

Esta concentración de 2 mg/kg se tomó como la mínima concentración de azufre detectable.

# CARACTERIZACIÓN

## LÍMITE DE CUANTIFICACIÓN

Se tomaron los valores del punto anterior del blanco y del blanco de muestra con adición. Ambos valores se multiplicaron por diferentes desviaciones estándar.

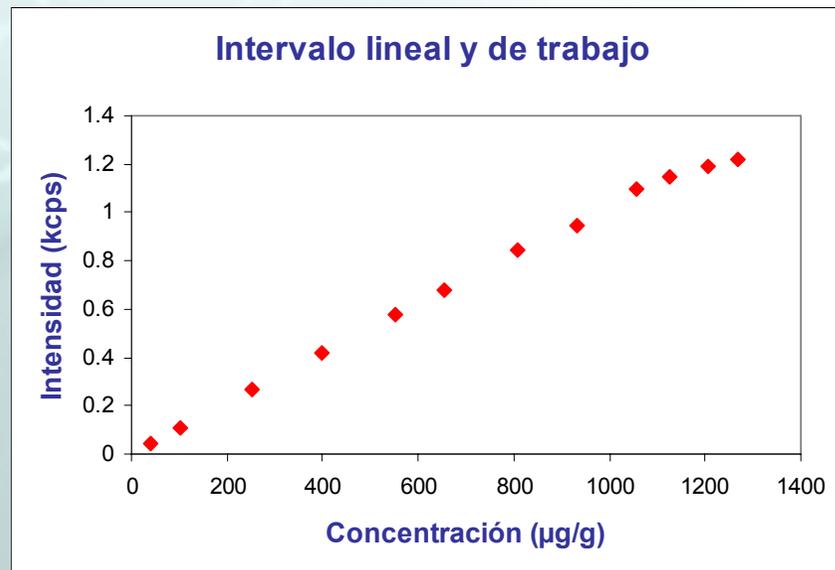
Límite de cuantificación	Blanco	Blanco de muestra con adición
	kcps	
Prom	0.0016	0.0082
Desv Std	0.0006	0.0012
5s	0.0029	0.0060
6s	0.0034	0.0071
10s	0.0057	0.0119
Prom + 3 desv estd	0.0073	0.0201

El valor de 0,0073 kcps equivale a una concentración de 5 mg/kg, el cual se tomó como el límite de cuantificación aceptable.

# CARACTERIZACIÓN

## INTERVALO LINEAL Y DE TRABAJO

Se preparó nuevamente una curva de calibración con aceite mineral y butil sulfuro de 12 puntos. De una concentración de 5 a 1270 mg/kg.



Se encontró que el intervalo lineal es de 5 a 1000 mg/kg.

Para este trabajo se tomó el intervalo de trabajo de 40 a 200 mg/kg.

# CARACTERIZACIÓN

## REPETIBILIDAD Y REPRODUCIBILIDAD

Se realizaron 10 mediciones eligiendo seis concentraciones diferentes y se calculó su coeficiente de variación.

	Intensidad kcps					
Concentración $\mu\text{g/g}$	8	20	60	100	150	200
Promedio	0.0153	0.0363	0.1213	0.2602	0.3870	0.5760
Desv. Estándar	0.0003	0.0007	0.0016	0.0042	0.0068	0.0114
% Coeficiente de Variación	1.8	1.9	1.3	1.6	1.8	2.0

De los datos obtenidos del coeficiente de variación, se considera constante y por lo mismo, conveniente para el intervalo de interés de cuantificación.

# CARACTERIZACIÓN

## Obtención del valor

### DISEÑO EXPERIMENTAL

Tres días de medición independiente; diferente preparación de curva, diferentes muestras.

### EQUIPO DE MEDICIÓN

Se utilizó un espectrómetro de Fluorescencia de Rayos X (FRX), marca SIEMENS, modelo SRS3000, con un potencial de 30 kV y 60 mA, en una atmósfera de helio.



# CARACTERIZACIÓN

## PARÁMETROS INSTRUMENTALES

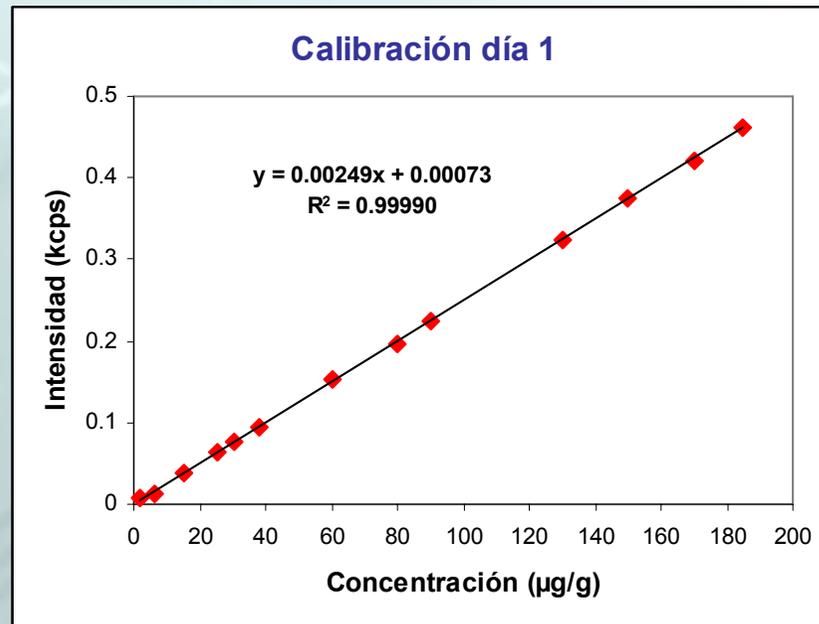
Utilizados en las mediciones, están dados a continuación

<i>Línea analítica (posición 2 tetha)</i>	<b>S K<math>\alpha</math>1,2</b> 75,842°
<i>Cristal</i>	PET (Pentaerythrite)
<i>Colimador</i>	0,46 °
<i>Detector</i>	Detector de Flujo
<i>Mascarilla</i>	34 mm
<i>Tiempo de detección</i>	100 segundos
<i>Potencia</i>	30 kV – 60 mA
<i>Ruido de Fondo (posición 2 tetha)</i>	75,392° - 76,551 °

# CARACTERIZACIÓN

## CALIBRACIÓN ANALÍTICA

La concentración de azufre total se determinó por medio de calibración externa usando el método de cuantificación por calibración lineal. La curva se preparó con un mínimo de 7 puntos y un máximo de 14, los cuales fueron también preparados a partir de aceite mineral y butil sulfuro.



Calibración analítica; datos de la regresión lineal.  
 Curva de calibración de un día.

# CARACTERIZACIÓN

## MATERIALES DE REFERENCIA

Se utilizó un material de referencia certificado como control para validar la curva de calibración y otro material de referencia para detectar algún tipo de deriva en el instrumento.



National Institute of Standards & Technology

## Certificate of Analysis

Standard Reference Material® 1616a

Sulfur in Kerosine

This Standard Reference Material (SRM) is intended for use in the determination of total sulfur in fuel oils or materials of similar matrix. SRM 1616a consists of 100 mL of a special low sulfur grade kerosine suitable for use in non flue-connected burner appliances and for use in wick-fed illuminating lamps, as described in ASTM D 3699-92 Specification for Kerosine. The certified value for the sulfur content in SRM 1616a, reported as a mass fraction [1], is as follows:

Sulfur Mass Fraction 0.01462 % ± 0.00018 %

The sulfur content in SRM 1616a was certified using isotope dilution thermal ionization mass spectrometry [2]. Homogeneity testing was performed using x-ray fluorescence spectrometry.

The expanded uncertainty, whose level of confidence is approximately 95 %, was computed according to the ISO Guide [3] and includes between-sample variability as well as measurement process sources of uncertainty which were statistically evaluated (Type A) or evaluated by other means (Type B). It defines a range of values for the certified value within which the true value for any sample is believed to lie, at a level of confidence of approximately 95 %.

**Expiration of Certification:** This SRM is valid for three years from the date of shipment from NIST. Should the certified value change before expiration of certification, purchasers will be notified by NIST.

Analyses for certification were performed by W.R. Kelly, R.D. Vocke, A.F. Marlow, and P.A. Pella of the NIST Analytical Chemistry Division.

# CARACTERIZACIÓN

## BLANCOS

Se tomaron cuatro muestras de aceite mineral, los cuales fueron usados como blancos. Fueron medidos en forma espaciada durante toda la medición.

## SECUENCIA DE MEDICIÓN

La medición incluyó a todos los patrones, al MR de control, los blancos y las muestras, todos medidos en forma aleatoria.

## VALORES EXTREMOS

Al conjunto de mediciones de los tres días se les realizó dos pruebas de valores extremos; por Grubbs y Dixon.

En este caso, todos los valores obtenidos de la medición resultaron ser pertenecientes a la población por lo que no hubo necesidad de eliminar a ninguno de ellos.

# ASIGNACIÓN DEL VALOR E INCERTIDUMBRE

## Asignación del valor

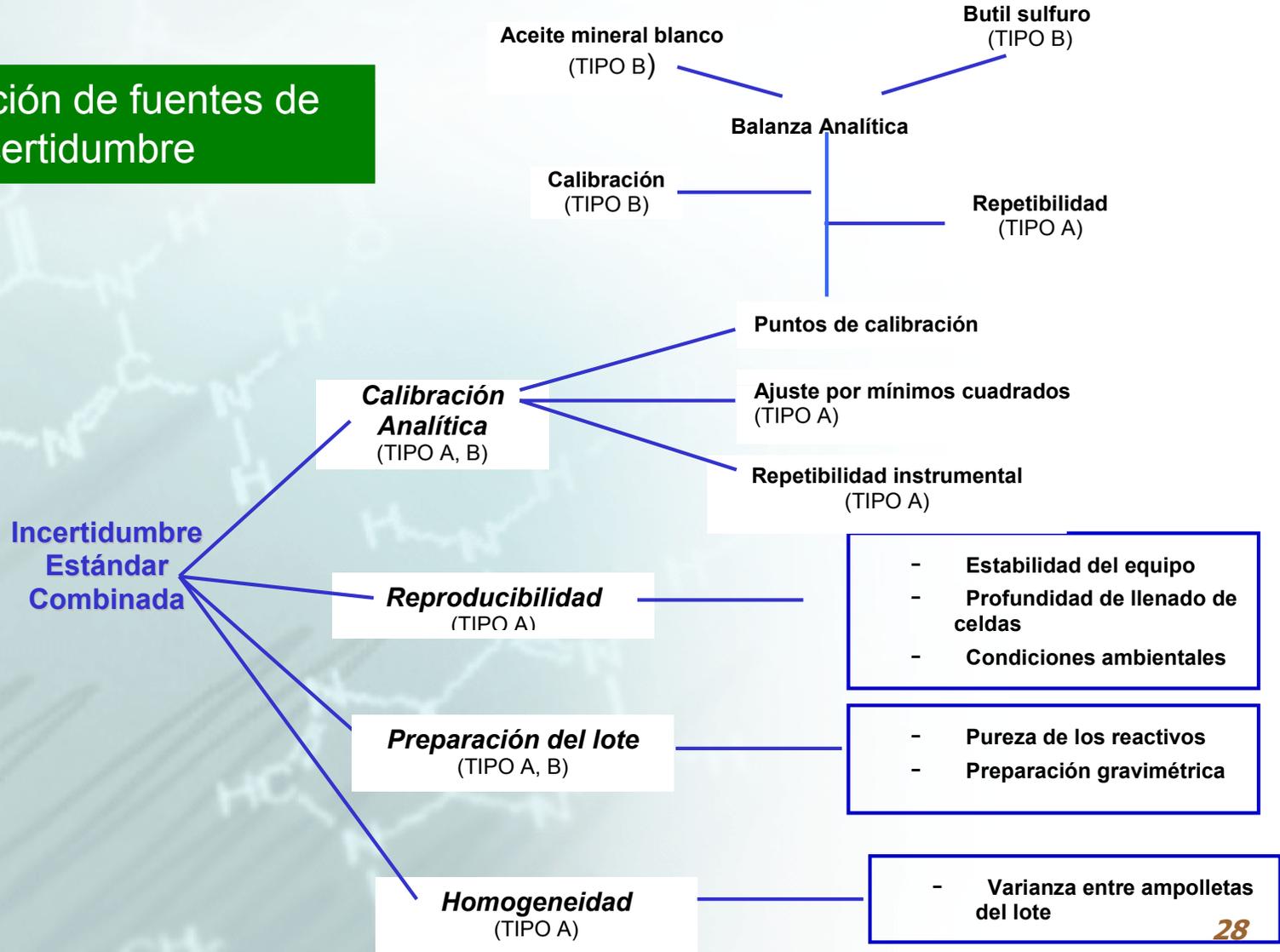
Se asignó como valor certificado a la media de todas la mediciones.

## Incertidumbre

La estimación de incertidumbre fue hecha de acuerdo a la guía de estimación de incertidumbre “**Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML**” y a la “**Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second edition, EURACHEM/CITAC GUIDE, 2000**” .

# ASIGNACIÓN DEL VALOR E INCERTIDUMBRE

Identificación de fuentes de incertidumbre



# ASIGNACIÓN DEL VALOR E INCERTIDUMBRE

## Modelo matemático

El modelo matemático del mensurando es el siguiente:

$$C = \frac{y - b}{m} + \beta + \delta + \gamma$$

Donde;

$C$  = *Concentración de cantidad de sustancia del analito.*

$\frac{y - b}{m}$  = *Término de la calibración analítica. Involucra a los patrones de calibración, la repetibilidad instrumental y el ajuste por mínimos cuadrados.*

$\beta$  = *Reproducibilidad del proceso de preparación de muestras y las variaciones instrumentales.*

$\delta$  = *Representa la preparación del lote, incluye el proceso de pesado en la preparación y las características de la balanza utilizada.*

$\gamma$  = *Describe la homogeneidad entre ampollas del lote a certificar.*

# ASIGNACIÓN DEL VALOR E INCERTIDUMBRE

## Incertidumbre estándar combinada

Se utiliza la Ley de propagación de incertidumbres, considerando que no existe correlación entre ellas.

$$u_C = \sqrt{u_{\text{cal}}^2 + u_R^2 + u_{\text{prep}}^2 + u_{\text{homo}}^2}$$

Donde;

- $u_C$  Es la incertidumbre estándar combinada.
- $u_{\text{cal}}$  Es la incertidumbre estándar asociada al valor interpolado usando la calibración analítica.
- $u_R$  Es la desviación estándar de la media de 18 muestras independientes medidas en dos días.
- $u_{\text{prep}}$  Es la incertidumbre estándar estimada de la preparación del lote.
- $u_{\text{homo}}$  Es la incertidumbre estándar debida a la homogeneidad del lote.

# ASIGNACIÓN DEL VALOR E INCERTIDUMBRE

## Calibración Analítica

Los parámetros de la función de análisis son calculados de acuerdo con el método generalizado de mínimos cuadrados. Este método considera un error en ambas variables,  $x$  y  $y$  (variaciones de la respuesta instrumental e incertidumbres de los patrones de calibración) y el programa usa la propagación de incertidumbres para dar un valor interpolado asociado a una incertidumbre.

$$u_i(x_o) = \frac{s_{y/x}}{b} \sqrt{\frac{1}{m} + \frac{1}{n} + \frac{(y_o - \bar{y})^2}{b^2 \sum_i (x_i - \bar{x})^2}}$$

- $s_{y/x}$ : *Representa la variabilidad del sistema de medición.*  
 $b$ : *Es la pendiente de la función de calibración.*  
 $m$ : *Número de réplicas de la misma muestra.*  
 $n$ : *Número de puntos de calibración.*  
 $y_o$ : *Respuesta de la muestra de concentración desconocida  $x_o$ .*  
 $x_i$ : *Es el valor aceptado del  $i$ -ésimo MR ( $n = 1, \dots, N$ )*

# ASIGNACIÓN DEL VALOR E INCERTIDUMBRE

## Reproducibilidad

Desviación estándar de la media de tres mediciones independientes, de acuerdo a la ISO 5725-2. *“Accuracy (trueness and precision) of measurements methods and results. Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method”*. First edition 1994. Prepared by Technical Committee ISO/TC 69.

## Preparación gravimétrica

Se consideran como fuentes de incertidumbre los datos de repetibilidad indicada en el certificado de la balanza para estimar la repetibilidad experimental. Las fuentes de incertidumbre de la pesada son: repetibilidad, calibración y empuje de aire. Todas las pesadas se realizaron por diferencia.

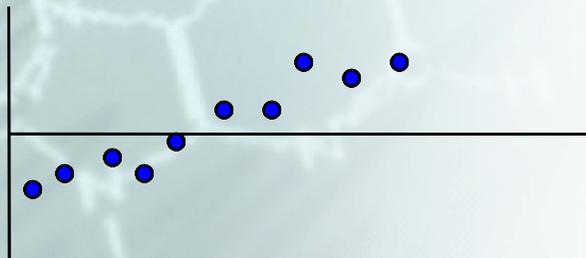
# ASIGNACIÓN DEL VALOR E INCERTIDUMBRE

## Homogeneidad

Se considera que para estimar la incertidumbre estándar debido a la tendencia de llenado, cada ampolla es tratada como si tuviera una concentración la cual proviene al azar de una distribución uniforme.

La distribución uniforme está centrada en el promedio de las mediciones para la certificación y tiene un intervalo dado por la pendiente multiplicada por el número de ampollas.

Aunque la concentración de una ampolla está determinada por su número de serie en la secuencia de llenado, el consumidor recibe una ampolla al azar, de manera que la representación de la variable aleatoria tiene una interpretación natural.



# ASIGNACIÓN DEL VALOR E INCERTIDUMBRE

## Homogeneidad

De la ecuación de la recta

$$y = mx + b$$

Para determinar incertidumbre

$$u_{\text{homo}} = \frac{bN}{\sqrt{12}}$$

**Donde;**

*b*

*Es la pendiente estimada*

*N*

*Es el número de ampolletas de la población con grados de libertad infinitos.*

# ASIGNACIÓN DEL VALOR E INCERTIDUMBRE

## Grados de libertad

Se calculó el número efectivo de grados de libertad de acuerdo a la ecuación de Welch-Satterthwait.

$$\frac{1}{v_{\text{ef}}} = \sum_{i=1}^N \frac{\left( \frac{u_i(y)}{u_c(y)} \right)^4}{v_i}$$

Donde;

- $v_{\text{ef}}$  = Grados efectivos de libertad.
- $U_c$  = Incertidumbre combinada.
- $U_i$  = Incertidumbre de la fuente  $i$ .
- $v_i$  = Grados de libertad de la fuente  $i$ .

# ASIGNACIÓN DEL VALOR E INCERTIDUMBRE

## Incertidumbre expandida

Con el número obtenido de grados de libertad, se utilizó una tabla de  $t$  de Student y se obtuvo el factor de cobertura  $t$  para el 95% de confianza. Este se multiplicó después por la incertidumbre estándar combinada.

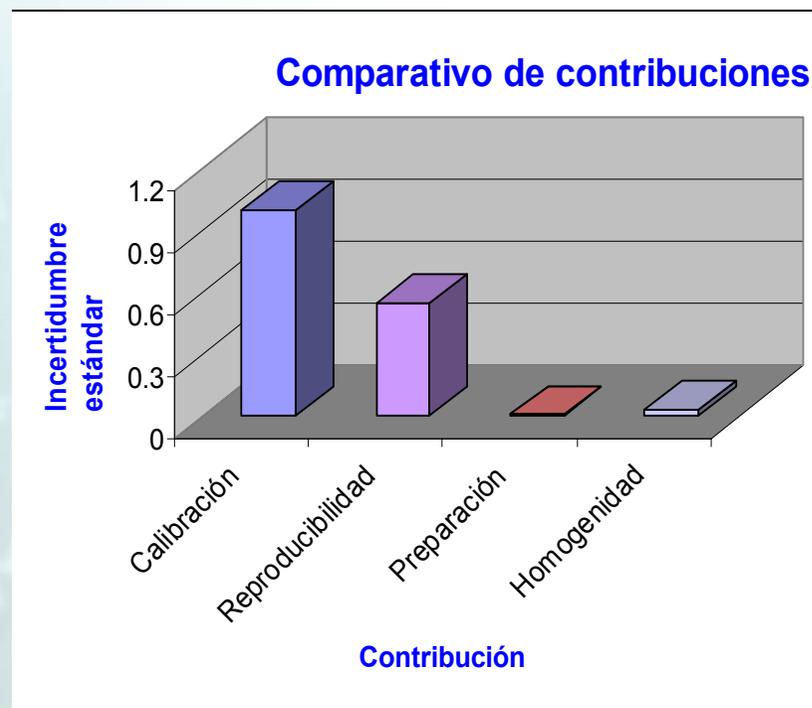
$$U = u_c \cdot t_p(v_{ef})$$

Donde  $t_p(v_{ef})$  es el factor derivado de la distribución  $t$  de Student a un nivel de confianza del 95% y  $v_{ef}$  son los grados de libertad obtenido de tablas.

# ASIGNACIÓN DEL VALOR E INCERTIDUMBRE

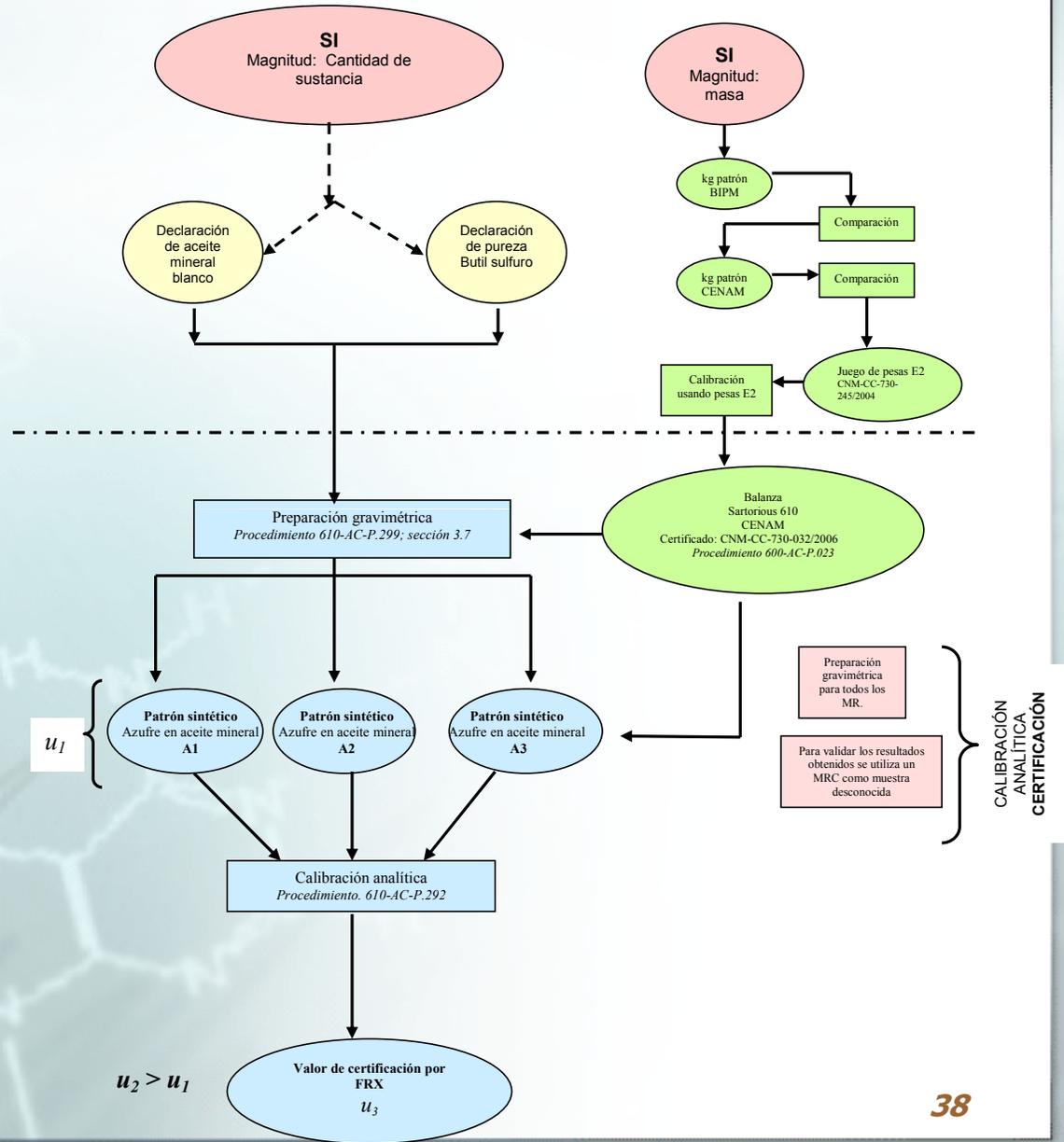
## Presupuesto de incertidumbre

FUENTES	TIPO DE INCERTIDUMBRE	Concentration $\mu\text{g/g}$	GRADOS DE LIBERTAD
		106.25	
CALIBRACIÓN	Tipo A,B	1.0000	11
REPRODUCIBILIDAD	Tipo A	0.5463	17
PREPARACIÓN DEL LOTE	Tipo A,B	0.0090	200
HOMOGENEIDAD	Tipo A	0.0316	200
<b>INCERTIDUMBRE COMBINADA</b>		<b>1.1399</b>	
GRADOS EFECTIVOS DE LIBERTAD			17
FACTOR DE COBERTURA			2.11
<b>INCERTIDUMBRE EXPANDIDA</b>			<b>2.41</b>



# TRAZABILIDAD

La trazabilidad al mol está establecida a través de la caracterización de la materia prima utilizada y hacia el kilogramo de la preparación gravimétrica del material y de los patrones para la elaboración de la curva de calibración.



## RESULTADOS

Los resultados de la validación indican que el método de medición utilizado es adecuado para el uso propuesto.

De acuerdo al análisis de regresión lineal se encontró el valor de la pendiente muy cercana a cero, por lo que se considera que el lote es homogéneo.

El valor certificado para este material fue de **106,3  $\mu\text{g/g}$**  con una incertidumbre expandida de **2,4  $\mu\text{g/g}$** , con un factor de cobertura  $k = 2$ , que define, con un nivel de confianza de aproximadamente el 95%.



**MATERIALES DE  
REFERENCIA  
CERTIFICADOS  
EN CENAM**

Identificación DMR	Concentración S (mg/kg)	Matriz natural	Matriz Sintética
264a	Blanco		aceite mineral
412a	18		aceite mineral
351a	30		aceite mineral
352a	40		aceite mineral
269a	50		aceite mineral
353a	60		aceite mineral
265a	100		aceite mineral
266a	1000		aceite mineral
267a	10 000		aceite mineral
268a	25 000		aceite mineral
270a	50	Gasolina	
369a	300	Gasolina	
370a	500	Gasolina	
271a	600	Gasolina	
372a	300	Diesel	
272a	400	Diesel	
373a	600	Diesel	
374a	800	Diesel	
354a	60	Keroseno	

# REFERENCIAS

- [1] Petro Industry News. "Meeting the analytical Challenges of tier 2 Sulphur limits". Volumen 1. emisión 1, Marzo/Abril 2003.
- [2] ASTM D4294-02 "Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy" .
- [3] ASTM D 2622- 98 "Standard Test Method for Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry".
- [4] NMX-CH-164-IMNC-2006; Materiales de Referencia-requisitos generales para la competencia de productores de materiales de referencia.
- [5] ISO Guide 35:2006 Reference materials- General and statistical principles for certification. Third edition 2006.
- [6] S. B. Schiller, Statistical Aspects of the Certification of Chemical Batch SRM's. NIST SPEC PUB 260-125, July 1996.
- [7] ASTM E826-85 "Testing Homogeneity of Materials for Development of Reference Materials", sección 10.
- [8] "The fitness for Purpose of Analytical Methods, A laboratory Guide to Method Validation and Related Topics". First edition 1998. Eurachem.
- [9] "Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement, BIPM, IEC, IFCC, ISO, IUPAC, IUPAP, OIML" y a la "Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement, Second edition, EURACHEM/CITAC GUIDE, 2000" .
- [10] ISO 5725-2: Accuracy (trueness and precision) of measurements methods and results. Part 2: Basic method for the determination of repeatability and reproducibility of a standard measurement method. First edition 1994. Prepared by Technical Committee ISO/TC 69.

**MUCHAS GRACIAS  
POR SU AMABLE  
Y PACIENTE  
ATENCIÓN**

[mzapata@cenam.mx](mailto:mzapata@cenam.mx)

# PARTICIPACIÓN DE CENAM EN INTERCOMPARACIONES

